УДК 531.534.536.423

ПОЛИМОРФНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИПА ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК. ЧАСТЬ II. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ НАТРИЯ

В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева

Юргинский технологический институт (филиал) Томского политехнического университета. г. Юрга
E-mail: adm.@ud.tpu.edu.ru

Методами ультраакустики и теплофизики изучаются полиморфные свойства ионно-молекулярных кристаллов натрия: азида (NaN_3), нитрита ($NaNO_2$), нитрата ($NaNO_3$). Сопоставляются ряд физических характеристик данной группы веществ с аналогичными для цианида и хлорида натрия.

Азотсодержащие неорганические азиды, нитриты и нитраты находят многообразное практическое применение, в связи с чем их физические и физико-химические свойства широко исследуются как отечественными, так и зарубежными учеными. Практическая целесообразность свойств указанной группы соединений связана со спецификой построения их анионных подрешеток, приводящая к структурной неустойчивости при внешних энергетических воздействиях в виде тепла, света, удара, радиации и др. Если взять конкретно температуру, то с ее ростом упорядоченная ориентация азид- (N_3^-), нитрит- (NO_2^-) и нитрат-ионов (NO_3^-) друг относительно друга и по отношению к сферическим катионам натрия (Na^+) в некоторой точке температурной шкалы (T_c) сменяется частичной или полной дезориентацией – происходит полиморфное превращение типа "порядок-беспорядок".

Ионно-молекулярные азотсодержащие кристаллы натрия – NaN_3, $NaNO_2$, $NaNO_3$ – помимо своей термодинамической лабильности являются модельными объектами, в которых сравнительно нетрудно создать условия для структурных перестроек и изучать отклики эффекта переориентации комплексных ионов на те или иные физические свойства кристалла в целом. Как правило, во время структурной перестройки вещества находятся в "стрессовом" состоянии и проявляют аномальные свойства. Кристаллы трех указанных соединений натрия, как сообщается например в [1], испытывают при одинаковом давлении полиморфные превращения в совершенно разных точках T_c, имеют разное их количество и не сопоставимые кинетику и энергетику. Поскольку катионные их подрешетки одинаковы, то ответственность за всю разницу полиморфных свойств азида, нитрита и нитрата натрия логично связать с особенностями строения и электронной конфигурации анионов.

Настоящая работа является продолжением задуманной нами серии публикаций по результатам

акустических и теплофизических исследований ориентационного полиморфизма в ионно-молекулярных кристаллах [2]. Азид и нитрат натрия одним из авторов изучались и ранее в основном ультразвуковыми методами [3, 4]. При этом в первую очередь решалась диагностическая проблема – установить или подтвердить все реальные полиморфные превращения с изменением температуры в NaN_3 и $NaNO_3$. Заметим, кстати, что ультразвуковые методы способны регистрировать фазовые переходы любой природы и в этом отношении с ними трудно конкурировать. Теперь акцент наших исследований сместился в сторону изучения особенностей полиморфных превращений, обусловленных переориентацией атомных группировок разного состава и строения. Здесь безусловный дополнительный интерес представляет полиморфизм нитрита натрия как объекта, в котором переход от упорядоченной к неупорядоченной фазе происходит не сразу, а через промежуточную, так называемую несоразмерную фазу [1].

Исходя из вышеизложенного, авторы поставили перед собой цель экспериментально установить особенности отклика явления полиморфизма в кристаллах азида, нитрита и нитрата натрия в их акустических, упругих и теплофизических свойствах. Экспериментальные методики в постановочном плане отрабатывались на кристалле хлористого натрия (NaCl), а для сопоставления полиморфных свойств азотсодержащих соединений натрия привлекаются известные сведения для цианида натрия (NaCN).

Экспериментальный комплекс наших исследований состоял из двух установок для измерений скоростей ультразвука (на одной из них измерялось также внутреннее трение), двух установок для измерения теплоемкости и установок для измерения коэффициентов теплопроводности и температурного линейного расширения.

Монокристаллы NaCl и $NaNO_3$ были выращены из расплавов этих солей методом Киропулоса. Для NaCl технология выращивания крупных (до 0,5 кг), бестрещиноватых, оптически прозрачных монокристаллов была отработана еще в 70-е годы прошлого века в кристаллизационной лаборатории Томского политехнического института. Способ выращивания приемлемых для ультразвуковых исследований размеров монокристаллов $NaNO_3$ был заимствован нами из работы [5]. Исходный порошок нитрата натрия плавился в алюминиевом тигле ($T_{распл}$ = 613 K). В качестве затравки использовались диски слюды (мусковита). Общая температура печи медленно снижалась (скорость охлаждения 2 град/ч), при этом кристаллы $NaNO_3$ разрастались до ~50 мм в диаметре. Затем держатель с затравкой вытягивался со скоростью 2 мм/ч. Выращенные кристаллы отжигались 4 ч при 543 K и охлаждались со скоростью 3 град/ч до комнатной температуры.

Из полученных монокристаллов способом "мокрой нити" вырезались образцы для исследований в виде прямоугольников размерами 20×20×30 мм для импульсной ультразвуковой методики и 3×3×25 мм – для резонансной.

Поликристаллы NaN_3, $NaNO_2$, $NaNO_3$, NaCl готовили прессованием их из порошков. Использовались препараты промышленного производства: технический азид натрия дважды перекристаллизовывался, другие соли натрия имели квалификацию "хч". Порошки растирались в фарфоровой ступке, просеивались через сито с размером ячейки 50 мкм. Таблетки диаметром 15 и 20 мм различной толщины (от 3 до 20 мм) получали как в прессформе стандартной конструкции, так и в специально разработанной для получения высококачественных образцов (давление ~10^{-1} Па; температура до 70° С). Необходимое давление при прессовании создавали либо с использованием настольных прессов (p_{max}=150 кгс/см^2), либо стационарных в лаборатории сопротивления материалов, расположенной в физическом корпусе ТПУ.

Полученные нами акустические и упругие свойства исследуемой группы кристаллов с рядом других их физических свойств представлены в табл. 1. Здесь, наряду с данными для ионно-молекулярных азида, нитрита и нитрата натрия, включены сведения для азотсодержащего ионно-молекулярного цианида натрия и для хлорида натрия, типичного представителя семейства ионных кристаллов. Акустические и упругие свойства последнего (NaCl) известны в литературе достаточно хорошо, измеренные нами c_{ij} близки к литературным и это обстоятельство служит гарантией методической проработки авторских акустических экспериментов. Тем не менее, уже для монокристалла $NaNO_3$ мы наблюдаем существенный разброс опубликованных данных по c_{ij}: наши результаты ближе согласуются с константами упругости монокристалла нитрата натрия, полученными Хауссюлем [6], а также Такеучи и Сасаки [7]. Значения плотности и параметров решетки взяты нами из справочников [8, 9]. Константы упругости c_{ij} монокристаллов цианида натрия измерены Сатия и Янгом [10], азида натрия Кушидом и Теруном [11], а константы податливости c_{ij} монокристалла нитрита натрия Хорет и Чарби [12].

Полученные результаты в совокупности указывают на то, что наличие в кристаллах с одним и тем же катионом Na^+ комплексных анионов CN^-, N_3^-, NO_2^- и NO_3^-, не существенно отличающихся по своим размерам от сферически симметричного Cl^- (радиусы ионов в Å: хлорид – 1,81; цианид – 1,92; азид – 2,04; нитрит – 1,60; нитрат – 2,19 [13]), значительно меняет характер взаимодействия между ионами. Среди приведенных в табл. 1 соединений для стандартных условий наиболее удобно в этом плане сравнить результаты упругих свойств кубических NaCN и NaCl. По теории Борна [4] в кубических кристаллах c_{12}=c_{44} (соотношение Коши) и это равенство (аналогично c_{12}/c_{44} = 1) является основополагающим в модели центральных сил. Для NaCl (c_{12}/c_{44} = 1,02) соотношение Коши практически выполняется, а для NaCN (c_{12}/c_{44} = 47) ни о какой модели центральных сил говорить не приходится.

Таблица 1. *Акустические и упругие свойства соединений натрия при стандартных условиях (T=298,15 K, P=1,013·10⁵ Па)*

Свойства	NaCN	NaN_3	$NaNO_2$	$NaNO_3$	NaCl
Плотность, 10^3 кг/м^3	1,596	1,81	2,17	2,26	2,165
Параметры решётки, 10^{-10}м: *a*	5,88	3,638 (5,488)	5,38	5,092	5,63874
в			5,56		
c		15,201	3,55	17,638	
α		(38°43')			
Константы упругости монокристаллов c_{ij}, ГПа (константы податливости s_{ij}, пПа$^{-1}$): $c_{11}(s_{11})$	23,7	32,4	(40,6)	55,5	49,0
$c_{22}(s_{22})$			(20,5)		
$c_{33}(s_{33})$		75,5	(19,1)	32,1	
$c_{44}(s_{44})$	0,29	0,45	(83,3)	12,0	12,8
$c_{55}(s_{55})$			(100)		
$c_{66}(s_{66})$		10,5	(208)	17,9	
$c_{12}(s_{12})$	13,6	11,4	(− 6,3)	19,7	13,1
$c_{13}(s_{13})$		17,6	(− 8,0)	16,2	
$c_{14}(s_{14})$		2,0		8,8	
$c_{21}(s_{21})$			(− 3,9)		
Скорости распространения упругих волн в поликристаллах, 10^3м/с: − продольных в "неограниченной" среде	3,42	3,51	3,88	4,51	4,53
− продольных в "стержне"	1,56	2,26	3,70	4,10	4,13
− поперечных	0,91	1,35	2,40	2,58	2,62
Упругие модули поликристаллов, ГПа: − Юнга − сдвига − всестороннего сжатия (объёмной упругости)	3,9 1,3 17	9,4 3,3 18	30 13 16	38 15 26	36,9 14,7 25
Объёмная сжимаемость, пПа$^{-1}$	59	56	63	38	36,9
Коэффициент Пуассона	0,462	0,424	0,154	0,267	0,255

Азотсодержащие соединения натрия – цианид, азид, нитрит и нитрат обладают развитым полиморфизмом типа ориентационный порядок-беспорядок [1].

В табл. 2 приведен ряд термодинамических и полиморфных свойств азотосодержащих соединений натрия. Здесь, как и в табл. 1, для сопоставления включены цианид и хлорид натрия. Основная часть сведений табл. 2 взята из справочников [8, 9]. Теплоемкость, температурный коэффициент объёмного расширения и коэффициент теплопроводности азида, нитрита и нитрата натрия (при комнатной температуре) получены авторами. Совокупность акустических, упругих и теплофизических характеристик изучаемой группы соединений, приведенных в табл. 1 и 2, позволяет определить комплекс их физико-химических свойств (табл. 3).

Таблица 2. *Термодинамические и полиморфные свойства азотсодержащих соединений натрия*

Свойства	NaCN	NaN_3	$NaNO_2$	$NaNO_3$	NaCl
Температура плавления, К	835	–	544	583	1074
Температура разложения, К	–	548	>593	653	–
Температура полиморфного превращения (при атмосферном давлении), К II→I III→II IV→III	238 172 –	~293 –	437,8 436,5 178	548 –	–
Энтальпия образования, кДж/моль	−90		−360	−467	−412
Энтальпия превращения, кДж/моль II→I III→II	0,63		0,40 1,82	3,5	
Энтропия превращения, кДж/моль·К II→I III→II	11,72 5,07	0,25	0,42 1,05	8,73	
Теплоемкость при постоянном давлении (*T*=298 К), Дж/моль·К	68,73	78,20	69,33	93,11	50,79
Температурный коэффициент объёмного расширения (*T*=298 К), 10^{-6} К$^{-1}$		150	119	125	111
Коэффициент теплопроводности (*T*=298 К), Дж/м·с·К		1,7			9,6

Таблица 3. *Физико-химические свойства азотсодержащих соединений натрия*

Вещество	$\bar{\upsilon}$	$\bar{\upsilon}_{кв}$	θ	$\sqrt{u^2}$	f	γ_{td}	$\gamma_{ак}$
NaCN	1,30	2,11	150				3,57
NaN_3	1,52	2,28	182	0,298	14,4	1,23	2,75
$NaNO_2$	2,65	2,98	333	0,162	48,3	1,41	1,85
$NaNO_3$	2,87	3,35	367	0,118	64,5	1,31	1,53
NaCl	2,89	3,37	303	0,23	34,5	1,46	1,42
	$\gamma_{уп}$	δ	ω_c	$\bar{\rho}$	U_ρ	$U_п$	$\bar{l}$
NaCN	3,57		1,95				
NaN_3	2,93	8,84	2,39	0,531	738	0,049	18,7
$NaNO_2$	1,86	2,50	4,36	0,630	839	0,162	
$NaNO_3$	1,59	3,08	4,81	0,412	744	0,215	
NaCl	1,47	4,25	3,58	0,326	765	0,213	0,63

Примечание: *порядок и размерность расчетных величин: средняя и среднеквадратичная скорость звука —* $\bar{\upsilon}$, $\bar{\upsilon}_{кв}$ *(км/с); температура Дебая —* θ *(К); среднеквадратичные отклонения атомов от положения равновесия и размер области взаимодействия отталкивания между ионами —* $\sqrt{u^2}$, $\bar{\rho}$ *(Å); коэффициент квазиупругой силы (коэффициент жесткости решётки) — f (Н/м); термодинамический, акустический и упругий параметр Грюнайзена —* γ_{td}, $\gamma_{ак}$, $\gamma_{уп}$*; параметр Андерсона-Грюнайзена —* δ*; характеристическая частота твердых диэлектриков —* ω_c *(10^{13} с$^{-1}$); энергия решетки —* U_p *(кДж/моль); поверхностная энергия —* U_n *(Дж/м²); средняя длина свободного пробега фононов* $\bar{l}$ *(10^{-3} м)*

Несмотря на многочисленные исследования физических и физико-химических свойств азида, нитрита и нитрата натрия многое в их поведении, в том числе при нахождении в переменном температурном "поле", остаётся ещё неизвестным или, по крайней мере, не до конца выясненным. Предыдущие исследования не проводились одновременно для указанной группы азотосодержащих соединений, что, возможно, не позволяло подметить некоторые общие закономерности в кооперативных явлениях,

протекающих в их решетках. Наконец, в большинстве случаев и сами свойства изучались "поодиночке" (по отдельности теплоемкость, тепловое расширение, теплопроводность, упругость). При всей важности проведенных ранее исследований тепловых и упругих свойств азида, нитрита и нитрата натрия им явно недоставало комплексности.

Нами сделана попытка, хотя бы частично восполнить этот пробел. Комплекс тепловых, упругих и акустических характеристик трёх азотсодержащих соединений натрия в широком интервале температур (от температуры кипения жидкого азота до предплавления или начала термического разложения в случае азида натрия) представлен на рис. 1–7.

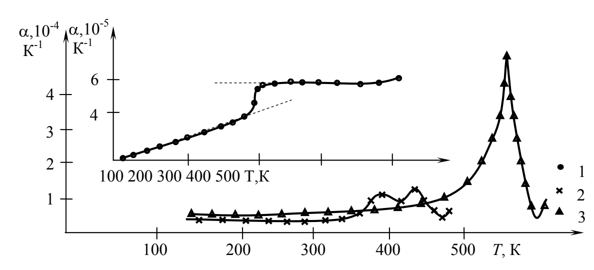


Рис. 1. *Температурный коэффициент линейного расширения: 1) азида, 2) нитрита и 3) нитрата натрия*

1. Тепловое расширение (рис. 1). Функции $\alpha(T)$ для трёх азотсодержащих соединений натрия качественно существенно различны. Температурный ход температурного коэффициента линейного расширения нитрата натрия повторяет вид $C_p(T)$ для этого кристалла и в точке T_c $\alpha(T)$ имеет острый пик. Именно такой вид вблизи T_c имеют коэффициенты теплового расширения как в направлении, перпендикулярном плоскости, в которой расположены нитрат-ионы, так и в направлении, параллельном этой плоскости, по данным для монокристалла $NaNO_3$ [7]. Температурный коэффициент линейного расширения нитрита натрия при нагревании кристалла от азотных температур по нашим данным слабо падает от температуры, примерно равной 350 К и имеет два невыразительных максимума при температурах 285 К и 437 К. Последние из них связаны с полиморфными превращениями $NaNO_2$ III→$NaNO_2$ II→$NaNO_2$ I. Природа максимума $\alpha(T)$ при T=385 К нам пока непонятна. Данные по высокотемпературному расширению монокристалла $NaNO_2$ свидетельствует о сложных анизотропных процессах в решетке этого кристалла с повышением температуры: вдоль направлений [100] и [010] изменение размеров "положительное" (удлинение) и примерно одинаковое; вдоль направления [001] кристалл сужается (отрицательный температурный коэффициент) примерно в два раза медленнее [15]. Отрицательное тепловое расширение, как известно [16], характерно для слоистых кристаллов из-за "мембранного эффекта" по И.М. Лифшицу, когда возрастают частоты "изгибных" колебаний при растяжении кристалла в направлении расположения плоскости слоёв. Марияма и Савада [15], кроме аномалии $\alpha(T)$ при T_c и T_N в $NaNO_2$, выделяют ещё четыре особенности теплового расширения кристалла (отклонение от линейной зависимости) при температурах 375, 451, 462 и 480 К. Функция $\alpha(T)$ для азида натрия представляет собой два линейных участка (соответственно для моноклинного NaN_3 II и ромбоэдрического NaN_3 I) с непрерывным нелинейным переходом между ними в окрестности T_c ($\Delta\alpha$ составляет при этом 30 %).

2. Теплоёмкость (рис. 2). Все три кривые $C_p(T)$ содержат аномалии в окрестности известных T_c. Наиболее развита аномалия теплоёмкости при полиморфном превращении в нитрате натрия, напоминающая типичную λ-кривую. Невозможно точно установить момент (температуру) начала превышения аномальной части кривой теплоёмкости над регулярным её ходом. По нашим данным такой факт можно отнести к температуре приблизительно 250 К. Таким образом, полиморфное превращение в $NaNO_3$ растянуто примерно на триста градусов. Рассредоточенный тепловой эффект приводит к разным данным по энтальпии превращения, которые могут отличаться примерно в 4 раза. Детальный вид аномальных частей кривых теплоёмкостей для азида и нитрита натрия приведён на вставках рис. 2. Пик $C_p(T)$ NaN_3 приходится на температуру T_c=292,7 К. Аномалия теплоёмкости в азиде натрия по сравнению с аналогичными в нитрите и нитрате натрия относительно невелика и типична для фазовых переходов преимущественно второго рода. Два последовательных близко расположенных максимума теплоёмкости для $NaNO_2$ указывают на известную трансформацию превращений: сегнетоэлектрический $NaNO_2$ III → несоразмерный антисегнетоэлектрический $NaNO_2$ II → параэлектрический $NaNO_2$ I.

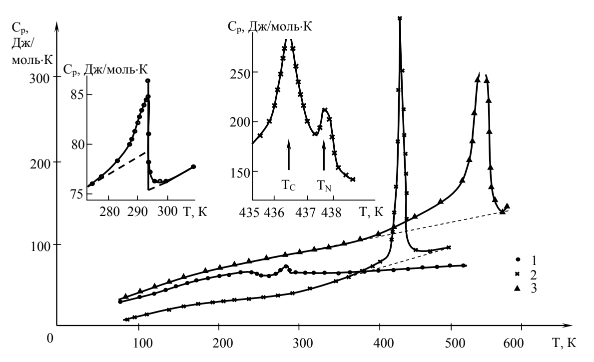


Рис. 2. *Теплоемкость: 1) азида, 2) нитрита и 3) нитрата натрия*

3. Упругие свойства (рис. 3 и 4). Если характеризовать в целом и коротко, то нитрит и нитрат натрия обладают относительно слабой или регулярной температурной зависимостью упругих свойств, а азид натрия, напротив, сильной и нерегулярной. Модуль объёмной упругости кристаллов $NaNO_2$ и $NaNO_3$ с повышением температуры медленно и почти линейно уменьшается, а в окрестности T_c проходит через минимум. Аномалия упругого модуля сильнее выражена при T_c в нитрате натрия, но и здесь отклонение модуля объёмной упругости от регулярного хода (ΔB) не превышает 20 %. Вид аномальной части модуля объёмной упругости как для

поликристалла, так для монокристалла нитрата натрия вблизи T_c совпадает (обозначения 3 и 4 на рис. 3). В азиде натрия при T_c модуль объёмной упругости испытывает скачок (ΔB=500 %) и его значения в высокотемпературной области (T>300 K) только возрастают (до начала термического разложения NaN_3). Такие аномальные температурные зависимости упругих свойств в литературе известны, например, в цианиде натрия [10], и объясняются перенормировкой фононных частот из-за взаимодействия трансляционных степеней свободы с вращательными. На зависимости $B(T)$ для NaN_3 регистрируется ещё один максимум при температуре 335 K, природа которого нам не понятна.

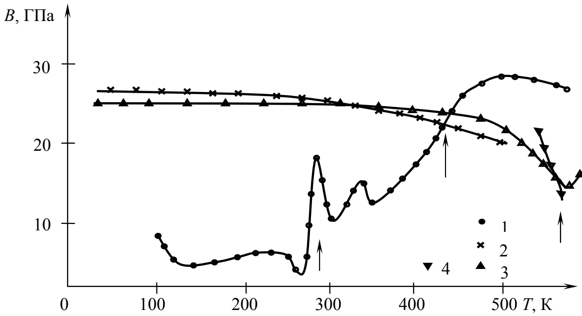


Рис. 3. *Модуль объемной упругости: 1) азида, 2) нитрита и 3) нитрата натрия (стрелки соответствуют температурам полиморфных превращений); 4) данные для монокристалла $NaNO_3$ вблизи T_c.*

Коэффициент Пуассона (рис. 4) монотонно растёт с повышением температуры для $NaNO_2$ и $NaNO_3$ на всей температурной шкале и лишь при T=503 K в нитрате натрия он проходит через незначительный максимум. Зато для азида натрия коэффициент Пуассона почти всегда отрицательный (удлинение образца NaN_3 сопровождается не сужением поперечных размеров, как обычно происходит при такой деформации, а тоже их увеличением), функция $\sigma(T)$ существенно не регулярна, а при T_c значение σ скачком становится положительным.

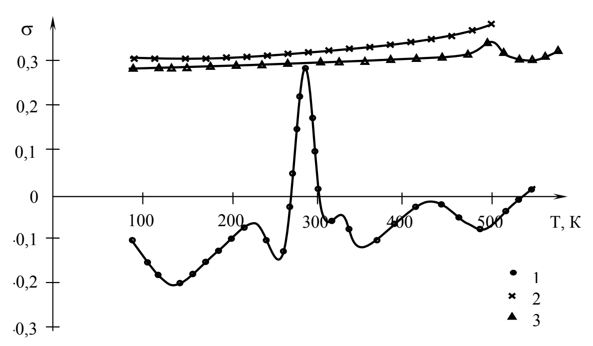


Рис. 4. *Коэффициент Пуассона: 1) азида, 2) нитрита и 3) нитрата натрия*

Из данных по температурной зависимости анизотропии упругих свойств монокристалла $NaNO_2$ следует [17], что основной вклад в аномальную часть модуля объёмной упругости при полиморфном превращении в этом кристалле вносят Δc_{22}, Δc_{33}, Δc_{44}. В монокристалле $NaNO_3$ вид и величина ΔB определяется изменениями констант упругости Δc_{33}, Δc_{11} и Δc_{13} [10]. Температурные зависимости констант упругости монокристалла азида натрия отсутствуют.

4. Теплопроводность (рис. 5 и 6). Коэффициент теплопроводности азида натрия пропорционален температуре ($\bar{\lambda} \sim T$) при нагревании от 125 до 225 K, линейно падает с ростом T ($\bar{\lambda} \sim 1/T$) от 325 до 500 K и проходит через минимум в окрестности перехода NaN_3 II $\rightarrow$ NaN_3 I ($T_c \cong$293 K). Примерно такой же характер зависимости $\bar{\lambda}(T)$ наблюдается в нитрате натрия, только минимум коэффициента теплопроводности регистрируется, естественно, при переходе $NaNO_3$ II $\rightarrow$ $NaNO_3$ I ($T_c \cong$549 K). Трудно анализировать и давать оценки азиду и нитрату натрия как проводникам тепла вообще, виду функции $\bar{\lambda}(T)$ в области переходов из одной их формы в другую, в частности. Экспериментальные и теоретические исследования на этот счёт скудные. Правда, в $NaNO_3$ измерялась в высокотемпературной области ($T \geq$300 K), включая и λ-переход, другая теплофизическая характеристика – температуропроводность, связанная с коэффициентом теплопроводности соотношением [14]

$$\bar{\alpha} = \frac{\lambda}{C_p \rho} = \frac{1}{3}\bar{\upsilon}\bar{l}, \qquad (*)$$

где $C_p\rho$ – полная решёточная теплоёмкость единицы объёма (C_p – удельная теплоёмкость при постоянном давлении, ρ – плотность); $\bar{\upsilon}$ – средняя скорость фононов, соответствующая средней скорости звуковых волн; $\bar{l}$ – усреднённая по всем фононам длина свободного пробега. Из формулы (*) следует, что характер изменения коэффициента теплопроводности определяется поведением $\bar{\alpha}$, C_p и ρ в совокупности. В области непрерывного перехода $NaNO_3$ II $\rightarrow$ $NaNO_3$ I плотность вещества изменяется несущественно (объём элементарной ячейки растет плавно, без скачка), $\bar{\alpha}$ имеет минимум, а C_p максимум (рис. 2). На основе этих данных можно оценить независимым от нашего эксперимента образом функцию $\bar{\lambda}(T)$. Результат расчёта $\bar{\lambda}$ из формулы (1) показан на рис. 6 штриховой кривой (поскольку $\bar{\alpha}$ в [14] приведён в относительных единицах, нами использована процедура нормировки его значения по $\bar{\lambda}$ при 300 K). Как указывают данные рис. 6, между результатами нашего эксперимента и расчёта $\bar{\lambda}$ из сведений о температуропроводности нитрата натрия наблюдается качественное согласие: теплопроводность при переходе $NaNO_3$ II$\rightarrow$$NaNO_3$ I имеет минимум, а протяжённость экстремума по температуре составляет приблизительно 50 K. Последовательной микроскопической теории решёточной теплопроводности при фазовых переходах, охватывающей все существенные особенности процессов этого рода, ещё не существует. В точке фазового перехода экспериментально регистрируют как максимумы, так и минимумы теплопроводности и пока можно сказать, что вторых больше [18].

5. Акустика (рис. 5 и 7). Опосредованно акустические сведения по азотсодержащим соединениям натрия представлены через их модули объёмной

упругости (рис. 3) и коэффициенты Пуассона (рис. 4). Тем не менее, сами акустические свойства представляют отдельный интерес при изучении полиморфных превращений, так как величина скорости звука (как правило, средней скорости звука $\bar{\upsilon}$) входит в ряд соотношений для проверки существующих теорий фазовых переходов, а также в формулы для расчёта некоторых физических и физико-химических величин. Кроме этого в теории фазовых переходов важное место отводится дисперсии скорости звука и затуханию упругих волн. В наших ультразвуковых экспериментах методом составного вибратора частота могла быть изменена примерно в 3 раза, что при основной (несущей) частоте $\cong 10^5$ Гц не позволяло судить о возможной дисперсии. Даже при изменении частоты на порядок (импульсный и резонансный метод) величина скорости звука при комнатной температуре для одного и того же вещества имела разброс в пределах погрешности измерений. Что же касается затухания ультразвука, то метод составного вибратора является как раз рекомендуемым при изучении внутреннего трения в сильнопоглощающих средах.

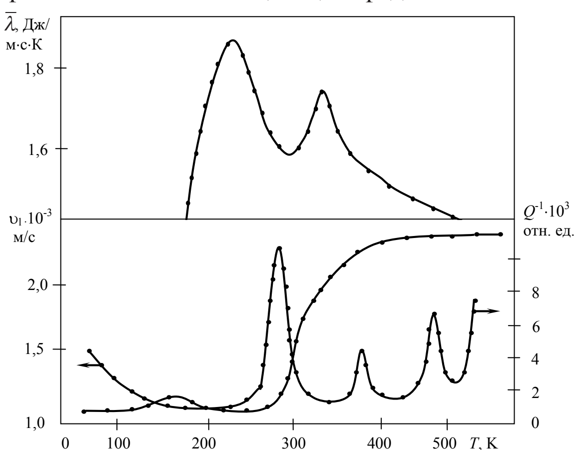


Рис. 5. *Коэффициент теплопроводности ($\bar{\lambda}$), скорость продольных упругих волн в "стержне" (υ_l) и внутреннее трение (Q^{-1}) азида натрия*

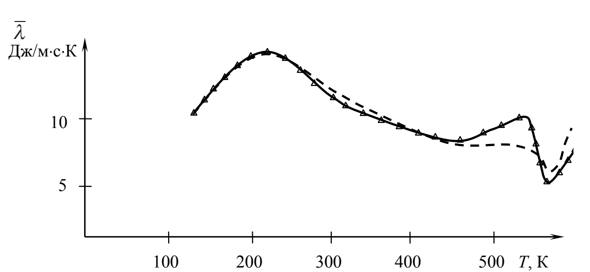


Рис. 6. *Коэффициент теплопроводности нитрата натрия. (Штриховая линия – расчет из данных о температуропроводности [14])*

Особенности температурных изменений скорости ультразвука и внутреннего трения Q^{-1} в нитрате натрия доложены нами ранее [19]. Конкретный вид температурной зависимости скорости распространения продольной упругой волны в "стержне" υ_l и внутреннего трения Q^{-1} для азида натрия представлен на рис. 5. Акустический спектр этого вещества достаточно необычен по сравнению, допустим, с температурным поведением υ_l и Q^{-1} в типично ионном кристалле NaCl [4]. В последнем функции $\upsilon_l(T)$ и $Q^{-1}(T)$ линейны (скорость звука с ростом температуры монотонно уменьшается, внутреннее трение растёт) в широком температурном интервале, за исключением сверхнизких температур (вблизи абсолютного нуля) и в области предплавления. В азиде же натрия в окрестности полиморфного превращения скорость звука плавно и непрерывно увеличивается и далее с ростом температуры υ_l аномально возрастает вплоть до температуры вспышки образца. При пониженных температурах ($T<T_c$) нормальный ход $\upsilon_l(T)$ начинается только с $T\leq 175$ К и это обстоятельство свидетельствует о том, что в интервале приблизительно 125 К (175...300 К) две структурные формы NaN_3 (тригональная и моноклинная) сосуществуют. Температурные изменения акустических свойств азида натрия качественно совпадают с аналогичными свойствами щелочных цианидов и, следовательно, в NaN_3 определяющую роль в динамике решётки играет соотношение между силами короткодействующего отталкивания и силой взаимодействия квадрупольного момента молекулы с флуктуирующим из-за наличия фононов градиентом электрического поля [20].

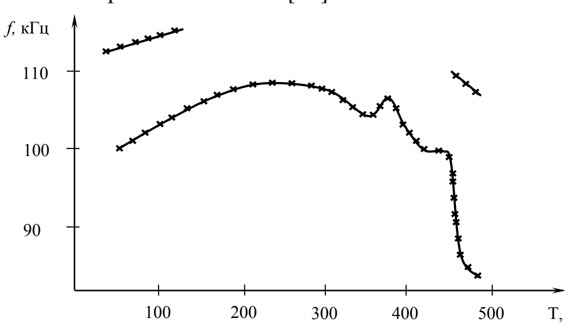


Рис. 7. *Резонансная частота составного вибратора "пьезокварц – нитрит натрия"*

Неупругие свойства азида натрия (внутреннее трение Q^{-1}, рис. 5) в исследованном интервале температур, представлены четырьмя пиками (при 225, 300, 375 и 475 К), а также стремительным ростом Q^{-1} выше T=550 К. Однозначно можно идентифицировать только пик Q^{-1} при 300 К (полиморфное превращение NaN_3 I $\leftrightarrow$ NaN_3 II) и рост Q^{-1} при T>550 К (термическое разложение азида по схеме $2NaN_3=2Na+3N_2\uparrow$). Другие пики Q^{-1} в NaN_3 не имеют пока однозначного толкования.

Во всех трёх азотсодержащих солях натрия в некоторых интервалах температур мы регистрировали раздвоение резонансных частот составных пьезовибраторов – развиваемый нами новый эффект, которому в [21] было предложено название "акустическое расщепление". Особенности эффекта акустического расщепления в нитрате и азиде натрия обсуждались ранее [3, 4]. Факт регистрации этого эффекта в нитрите натрия впервые представлен на рис. 7. Итак, в пьезовибраторе с $NaNO_2$ в интервалах 77...150 и 463...475 К обнаружены два ре-

зонанса (следовательно, две скорости звука). По поводу высокотемпературного интервала акустического расщепления существуют независимые от наших результатов подтверждения дифракционных исследований о том, что в параэлектрической фазе нитрита натрия вдоль оси "в" ближний порядок сохраняется при температуре на 80° выше T_N [1]. Таким образом, ориентационный порядок в решётке $NaNO_2$ наступает не сразу, а постепенно, и это обстоятельство – сохранение некоторого порядка в беспорядке в указанном выше интервале температур – и демонстрирует правая часть рис. 7. Что касается низкотемпературного интервала акустического расщепления (левая часть рис. 7), то его начало при T=175 K (в режиме охлаждения образца нитрита натрия) хорошо согласуется с дилатометрическими и диэлектрическими аномалиями в кристалле $NaNO_2$ при T=178 K [22], свидетельствующими о моменте перехода $NaNO_2$ III→$NaNO_2$ IV. Как следует из наших данных на рис. 7, фазы III и IV нитрита натрия сосуществуют, по крайней мере, до температуры 78 K. Чёткий минимум резонансной частоты акустического вибратора для этого вещества при температуре 375 K мы склонны отнести к началу беспорядка в катионной подрешётке $NaNO_2$, так как на основании небольших значений второго момента для резонанса на ядрах ^{23}Na при высоких температурах Виноградова и Лундин пришли к выводу, что к 500 K ионы натрия достаточно свободно диффундируют в кристалле [23]. Следовательно, минимум f при 375 K на рис. 7 указывает на начало данного процесса, так называемого диффузионного фазового перехода.

Таким образом, методами ультраакустики и теплофизики исследован полиморфизм азотсодержащих кристаллов натрия и обнаружен ряд аномалий их акустических, упругих и теплофизических свойств.

Авторы благодарят Ю.Я. Ракова за предоставленную возможность измерения теплоемкости и теплопроводности исследованных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. В 2-х частях. Перев. с англ. Под ред. Г.Н. Жижина. Ч. 1. – М.: Мир, 1982. – 434 с.
2. Беломестных В.Н., Теслева Е.П. Полиморфные превращения типа ориентационный порядок-беспорядок. Ч. 1. Общие представления // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 4. – С. 17–22.
3. Беломестных В.Н. Физико-химическая акустика кристаллов. – Томск: Изд-во ТРОЦа, 1998. – 183 с.
4. Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л., Хасанов О.Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. – Томск: STT, 2001. – 226 с.
5. Komnik S.N., Startsev V.I. On the growth of large perfect crystals of sodium nitrate // J. Cryst. Growth. – 1969. – V. 5. – № 3. – P. 207–209.
6. Hauss?hl S. Elastic properties of the nitrates of lithium, sodium, potassium, cesium, silver and thallium // Zeitschrift für Kristallogr. – 1990. – V. 190. – № 1–2. – P. 111–126.
7. Takeuchi Y., Sasaki Y. Elastic properties and thermal expansion of $NaNO_3$ single crystal // J. Phys. Soc. Japan. – 1992. – V. 61. – № 2. – P. 587–595.
8. Справочник химика. Изд. 3-е, испр. Т. 1, 2. – Л.: Химия, 1971.
9. Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник / Под ред. А.П. Зефирова. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.
10. Satija S.K., Wang C.H. Brillouin scattering of a sodium cyanide crystals in its disordered phase // J. Chem. Phys. – 1977. – V. 66. – № 5. – P. 2221–2222.
11. Kushida T., Terhune R.W. Brillouin scattering study of the phase transition in NaN_3 // Phys. Rev. B. – 1986. – V. 34. – № 6. – P. 5791–5800.
12. Hauret G., Gharbi A. Mesure a themperature ordinaire des constantes elastiques du nitrite de sodium par l'etude de la diffusion Brillouin // C. r. Acad. Sci. – 1970. – V. 271. – № 21. – P. B1072–B1074.
13. Никаноров С.П., Кардашёв Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. – М.: Наука, 1985. – 250 с.
14. Жузе В.П., Новрузов О.Н., Шелых А.И. Температуропроводность в области непрерывных фазовых переходов // Физика твердого тела. – 1969. – Т. 11. – № 5. – С. 1287–1296.
15. Maruyama N., Sawada S. Thermal expansion in $NaNO_2$ crystals // J. Phys. Soc. Japan. – 1965. – V. 20. – № 5. – P. 811–816.
16. Беленький Г.Л., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А. Деформационные явления в слоистых кристаллах // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155. – № 1. – С. 87–127.
17. Hatta J., Shimizu Y., Hamano K. Ultrasonic study of $NaNO_2$. I. Anisotropic character of elastic constants and attenuation coefficients // J. Phys. Soc. Japan. – 1978. – V. 44. – № 6. – P. 1887–1893.
18. Вишневский И.И., Скрипак В.Н. Поведение решёточной теплопроводности в области фазовых переходов // В сб.: Теплофизические свойства твердых веществ. – М.: Наука, 1973. – С. 44–48.
19. Belomestnych V.N., Tesleva E.P. New effects in physical acoustics of polymorphous transformations // 13 Intern. Conf. on Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids (ICIFUAS 13). July 8–12, 2002. – Bilbao, Spain. Book of Abstracts. Report 49.
20. Sahu D., Mahanti S.D. Theory of elastic and phonon softening in ionic molecular solids. Application to alkali cyanides // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1982. – V. 26. – № 6. – P. 2981–3000.
21. Беломестных В.Н. Термостимулированное акустическое расщепление в ионных молекулярных кристаллах // Письма в ЖЭТФ. – 1990. – Т. 51. – № 10. – С. 526–529.
22. Gesi K., Ozawa K., Takagi Y. Effect of hydrostatic pressure on the phase transitions in $NaNO_2$ // J. Phys. Soc. Japan. – 1965. – V. 20. – № 10. – P. 1773–1777.
23. Виноградова И. С., Лундин А. Г. Ядерный магнитный резонанс Na^{23} в сегнетоэлектрике $NaNO_2$ // Физика твердого тела. – 1968. – Т. 10. – № 3. – С. 769–772.